

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05030900 A

(43) Date of publication of application: 09.02.93

(51) Int. Cl

**A23B 7/00****B32B 27/10****B65D 65/40****B65D 81/24****// B65D 85/50**

(21) Application number: 03278989

(22) Date of filing: 31.07.91

(71) Applicant: KUWABARA YASUNAGA

(72) Inventor: TAIRA KAZUO  
KAWAI YOSHITAKE  
YAMAGUCHI NOBUMICHI(54) PAPER FOR PACKING GREEN VEGETABLE AND  
PACKAGING CONTAINER MADE OF THE PAPER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a packaging paper for the preservation of green vegetables in fresh state and provide a packaging container produced by using the paper.

CONSTITUTION: The objective paper for packaging green vegetables is produced by coating at least one

surface of a paper with a resin layer containing a copolymer of ethylene and 3-12C  $\alpha$ -olefin having a density of  $\leq 0.917\text{g/cm}^3$ . The resin layer has a  $\text{CO}_2$  permeability of  $\leq 8 \times 10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$  at  $27^\circ\text{C}$ , a permeability of  $\leq 80 \times 10^{-9}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ . The container for packaging green vegetables is produced by making the container wall with the paper.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-30900

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
A 23 B 7/00		9281-4B		
B 32 B 27/10		7258-4F		
B 65 D 65/40	B	9028-3E		
81/24	D	7191-3E		
		9281-4B	A 23 B 7/00 101	
			審査請求 未請求 請求項の数 5(全 11 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願平3-278989

(71)出願人 390001856

桑原 康長

東京都豊島区長崎3丁目13番17号

(22)出願日 平成3年(1991)7月31日

(72)発明者 平 和雄

東京都世田谷区上用賀5-9-10

(72)発明者 川合 良岳

神奈川県横浜市神奈川区大口仲町179

(72)発明者 山口 尚通

神奈川県横浜市瀬谷区相沢五丁目37の7

(74)代理人 弁理士 渡辺 秀夫

(54)【発明の名称】 青果物包装用紙およびこの紙を用いた包装容器

## (57)【要約】

【目的】 青果物を生鮮保存するための包装用紙とこの紙を用いた包装容器を提供する。

【構成】 エチレンと炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンとの密度0.917 g/cm<sup>3</sup>以下の共重合体を含有し、27°Cでの炭酸ガス透過係数が $8 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上で、透過係数比 $P_{CO_2}/P_{O_2}$ が3.5以上であり水蒸気透過係数が $80 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以下である樹脂層を少なくとも片面に被覆してなる青果物包装用紙と、この紙で器壁を構成した青果物保存容器。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンとの密度0.917 g/cm<sup>3</sup>以下の共重合体を含有し、27°Cでの炭酸ガス透過係数が $8 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上で、透過係数比 $P_{CO_2}/P_{O_2}$ が3.5以上であり水蒸気透過係数が $80 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以下である樹脂層を少なくとも片面に被覆してなる青果物包装用紙。

【請求項2】 エチレンと炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が密度0.912以下の超低密度LDPEである請求項1に記載された青果物包装用紙。

【請求項3】 請求項1または2に記載された樹脂被覆紙からなる耐折り曲げ加工用青果物包装用紙。

【請求項4】 請求項1または2に記載された包装用紙を器壁に用いた青果物包装用紙容器。

【請求項5】 請求項1または2に記載された包装用紙を少なくとも外側のライナー材として使用した青果物保存用段ボール箱。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青果物の鮮度を維持する包装紙およびこの紙で構成した容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 青果物の鮮度を保持するために従来種々の試みがなされている。例えば、非透湿性の包装材で包装して水分の発散を防止したり、保存温度を低くしたり、脱酸素剤を使用して呼吸を抑えたり、エチレンガスを吸着して追熟を防ぐ等種々の方法が提案されている。例えば、特公昭38-2757号公報には高圧法ポリエチレンフィルムを用いて青果物を包装し冷蔵して水分の蒸散と追熟を防止して保存することが述べられている。また、特開昭61-216640号公報には炭酸ガスと酸素の透過度比(CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)が3～4の合成樹脂フィルムを用いて青果物を包装して呼吸を制御して保存することが述べられている。しかしながらこのようになフイルムを使用しても十分な青果物の鮮度保存効果が得られなかつた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の技術では青果物の鮮度がなぜ失われるのかその基本的な問題の解明が不十分であったため、鮮度保存の課題が満足できる程度まで解決できなかつたのである。

【0004】 本発明者らの研究によると、青果物は、保存中も生活反応を示し、呼吸もすれば、植物ホルモンや酵素も作用する。そのため、例えば保存雰囲気中にエチレンガスが存在すれば老化ホルモンが活発に分泌され老化が促進される。また、保存雰囲気は青果物の呼吸により組成が変化し、酸素が余り少くなり、炭酸ガスが多くなると無気呼吸をおこないアルコール醸酵が進みアル

10

20

30

40

50

2

デヒドやアンモニヤを発生させ鮮度は落ちて行く。しかし、一方酸素が多いと呼吸が激しく行われ成熟が進行してしまう。このように青果物の鮮度を維持するには保存雰囲気の組成が重要な作用を奏し、炭酸ガスだけでなく酸素の量も適正な値に制御しなければならない。

【0005】 また、青果物は殆どの作物で80～95%と高含水率であり、これらが低湿度下に放置された場合、果皮や葉などの組織より激しく水分が蒸散し、この水分損失は直ちに萎凋をひき起こして鮮度は低下する。通常5%以上の水分が失われると何等かの外観的変化を生じる。

【0006】 本発明者等はこの様な植物の生理に着目し、保存雰囲気のガスの組成を調整することを研究した。その結果、青果物の鮮度を保持するためには、①水分の蒸散を抑制すること、②保存雰囲気の酸素の存在量を調整し、1～16%好ましくは2～12%の範囲にすること、③保存雰囲気の炭酸ガスの存在量をできるだけ少なくし、0～20%好ましくは2～15%の範囲にすることが必要である事を解明した。

【0007】 そして、本発明者は上記保存雰囲気を形成する包装材として、27°Cにおける炭酸ガス透過係数 $P_{CO_2}$ が、 $1.5 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上でかつ、炭酸ガス透過係数 $P_{CO_2}$ と酸素透過係数 $P_{O_2}$ の比が4.2以上であり、水蒸気透過係数 $P_{H_2O}$ が $80 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以下である合成樹脂フィルムからなる、青果物鮮度保持包装材の発明を完成した。これが特願昭2-103131号発明である。

【0008】 本発明者は更に研究を進め、最も広く使用されている包装材料である紙に前記の保存雰囲気を形成する性能を与えるために研究を重ね青果物生鮮保存作用を奏すように改善することに成功した。

【0009】 またこの紙を使用した袋、箱、トレイ等の密封容器や、外層のライナーにこの紙を用いた段ボール容器も優れた保存性を示すことを明らかにした。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 保存雰囲気は青果物の呼吸により組成が変化し、組成は平衡状態を保つ方向に移動し平衡状態が保たれる。この平衡状態が無気呼吸をおこなわない、老化ホルモンの分泌が少なく老化促進のないしかも呼吸はしているが呼吸量の少ない状態であれば青果物の鮮度は長く保持される。つまり、保存雰囲気の呼吸により生成した炭酸ガスを外部にできるだけ多く放出し、外部から適度の酸素を保存雰囲気中に導入して保存雰囲気を上記の範囲にバランスさせることにより青果物を休眠状態に成して鮮度を保持するのである。

【0011】 本発明者等はこの様な状態を作り出すために種々研究の結果、包装材料の改良を行わないかぎり青果物を休眠状態にすることができないという新しい知見

を得て包装紙の改良を行い本発明を完成した。

【0012】本発明は、

(A) 紙には樹脂層を被覆しなければならないが、包装性からみて、密度0.917 g/cm<sup>3</sup>以下の低密度の、エチレンと炭素数3～12のα-オレフィンの共重合体を使用する必要があること、

【0013】(B) 紙に被覆する樹脂層は、

① 炭酸ガス透過係数P<sub>CO<sub>2</sub></sub>が、8×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上でないと他の条件をいかに変えてても保存雰囲気は満足できる状態にならないこと、

② 次に炭酸ガス透過係数P<sub>CO<sub>2</sub></sub>と酸素透過係数P<sub>O<sub>2</sub></sub>の比が3.5以上である事が必要であり、3.5以下では炭酸ガスと酸素の濃度の制御が十分に行えず、青果物を休眠状態に保つことができないこと、

③ また、水蒸気透過係数PH<sub>2</sub>Oが80×10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上でないと包装材外部への水分の放出が多くなるため、包装内の青果物の水分蒸散が激しくなり萎凋を生じるため青果物の鮮度が保持できること。

を解明して鮮度保存性の優れた包装紙発明を完成した。

【0014】したがって本発明は上記の条件の全てが互いに組み合わされて青果物の生鮮保存の相乗効果を奏するものである。

【0015】本発明は、

「1. エチレンと炭素数3～12のα-オレフィンとの密度0.917 g/cm<sup>3</sup>以下の共重合体を含有し、27°Cでの炭酸ガス透過係数が8×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上で、透過係数比P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>O<sub>2</sub></sub>が3.5以上であり水蒸気透過係数が80×10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以下である樹脂層を少なくとも片面に被覆してなる青果物包装用紙。

2. エチレンと炭素数3～12のα-オレフィンとの共重合体が密度0.912以下の超低密度LDPEである請求項1に記載された青果物包装用紙。

3. 請求項1または2に記載された樹脂被覆包装紙からなる耐折り曲げ加工用青果物包装用紙。

4. 請求項1または2に記載された包装用紙を器壁に用いた青果物包装用紙容器。

5. 請求項1または2に記載された包装用紙を少なくとも外側のライナー材として使用した青果物保存用段ボール箱。」に関する。

【0016】本発明において被覆樹脂層は前述の通り、密度が0.917 g/cm<sup>3</sup>以下のエチレン-αオレフィン共重合体を含有し、炭酸ガス透過係数P<sub>CO<sub>2</sub></sub>が、8×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以上で、炭酸ガス透過係数P<sub>CO<sub>2</sub></sub>と酸素透過係数P<sub>O<sub>2</sub></sub>の比が3.5以上である事が必要である。

【0017】また、水蒸気透過係数PH<sub>2</sub>Oが80×10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) cm/(cm<sup>2</sup> · S · cmHg) 以下でなければならない。

【0018】次に本発明に使用される樹脂層について説明する。本発明の透過特性の要件を満足する樹脂層は単独の合成樹脂で形成することもできるが、上記の性格を異にする要件をそれぞれ独立に満足する必要から複数の合成樹脂で構成するのが望ましい。その様な合成樹脂の代表例としてはエチレンと炭素数3ないし12のα-オレフィン共重合体、例えばエチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体及びエチレン-オクテン-1共重合体等をあげることができ、これらの樹脂から選ばれた少なくとも2種以上のブレンドとして用いるのが好ましい。またこれらのエチレンと炭素数3ないし12のα-オレフィン共重合体と低密度ポリエチレンのブレンド物も使用することができる。特に高い炭酸ガス透過係数を得るには、α-オレフィンの共重合比が比較的高い低密度エチレン-α-オレフィン共重合体あるいは、α-オレフィンの共重合比が高いいわゆる超低密度エチレン-α-オレフィン共重合体を主成分として用いるのが好ましく、また、高い選択透過比を得るには、上記の樹脂群のうち異なるモノマーより構成される少なくとも2種類以上の樹脂、例えば低密度ポリエチレンとエチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体とエチレン-ヘキセン-1共重合体等の組み合わせを選択して用いるのが好ましい。

【0019】また、本発明の透過特性の要件を満足する樹脂層を得るための別の方法として、上記樹脂単独あるいは複数の樹脂のブレンドをベースポリマーとしてこれに対して、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体等のエチレン共重合体、エチレン又はα-オレフィン-プロピレン-非共役ジエンターポリマー、あるいはスチレン/ブタジエン-ブロック共重合体、スチレン/イソブレン-ブロック共重合体の水素添加物等の樹脂をブレンドして用いることもできる。後の実施例に示すようにこれらの樹脂を単独樹脂として用いると、本発明の透過性の要件の全てを満たすのが困難であること、紙とのラミネート強度が低下したりラミネート後の折り曲げ加工によりクラック、割れが生じ易くなる傾向があるため、上記のベースポリマーに対して90:10ないし50:50のブレンド比にして用いる必要がある。

【0020】このように繰返単位の異なる樹脂をブレンドすることで炭酸ガスと酸素の選択透過比が大きくなるという詳細な理由は不明であるが、本発明者は分子運動性の異なる分子鎖が異なった濃度で存在する領域があり、その領域での両者のガスの透過性が分子鎖濃度に依存して変化するためであると考えている。

【0021】これらの樹脂層には、それ自体公知の処方に従ってフェノール系、有機硫黄系、有機窒素系、有機リン系等の酸化防止剤乃至は熱安定性剤や、金属石ケンや他の脂肪酸エステルなど脂肪酸誘導体等の滑剤、防錆剤や、帶電防止剤、炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、チタンホワイト、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、カーボンブラック、各種クレイ、天然乃至合成ゼオライト等の無機物系充填剤或いは他の着色料等の配合剤をそれ自体公知の配合比で配合することができる。

【0022】被覆樹脂層の厚みは、使用する樹脂の種類やその物理的強度により、また用いる紙の性質の関係、場合により、包装対象となる青果物の種類、保存温度等を考慮して適切に設定する必要があるが、一般的には5～60μm程度好ましくは10～40μmが適当である。

【0023】本発明において使用する樹脂のメルトイインデックス(MI)には、特に制限はないが、例えばMI値が0.1～10g／10分(JISK6760に準拠)程度のものを使用するのが好ましい。

【0024】本発明の樹脂層は、押出しあるいは樹脂フィルム、シート等のラミネートにより形成することが出来る。また、紙との密着性や樹脂被覆層の表面特性を改善する目的で多層ダイを用いたラミネーション、あるいはあらかじめ多層ダイにて製膜した多層フィルムを用いることができ、この場合これらの多層樹脂層が請求範囲にて規定する透過性を満すことは勿論である。

【0025】これら樹脂層表面に印刷を施すことは、勿論包装容器の美観性を確保する点から好ましく、また紙に樹脂層を形成するに先立ち印刷することもできる。印刷層の厚みが薄く、連続皮膜でないため透過性への影響は極めて軽微である。特に前者の場合インキの密着性を高め、耐傷付性を防止する観点から、樹脂被覆後にあるいはフィルムの場合には被覆前に通常公知の方法にてコロナ放電処理等の処理を施すのが効果的である。

【0026】本発明の紙はセルローズパルプで抄造した紙、例えばクラフト紙、アート紙、一般の印刷用紙やロール紙、薄葉紙あるいはまた、ライナー、中芯などの段ボール原紙、マニラボール、白ボールなどの白板紙などのいわゆる板紙などが使用出来る、更にパルプに対して、ポリエチレン等の合成樹脂纖維を混抄した紙も使用出来る。本発明の包装紙は、通常の包装紙のように青果物を包み紙の合せ部をシールして密封することにより包装してもよく、袋または箱状の容器として青果物を収納して開口部をシールしたり蓋をして密封してもよい。このようにして密封すると内部の雰囲気は適正な雰囲気となり青果物の鮮度は維持される。

【0027】本発明の包装用紙の使用に際してそれ自体公知の青果物の鮮度保存に有効な手段を併用することができる。例えば、青果物のエチレン、アルデヒド等の発生ガスに対してはガス吸着剤、袋の水分制御に保湿剤や

吸湿剤、あるいは脱酸素剤、炭酸ガス除去剤なども鮮度保持により一層の効果を示す場合がある。これらの補助剤は、通常は本発明の包装用紙で包装した内部に別の袋物の形態で使用するが、場合により、本発明の包装用紙にコートしたり、抄紙の際にパルプなどと含混あるいは混抄したり、あるいは、また樹脂中に混合するなどの方法でも有効である。

#### 【0028】

【作用】青果物の保存中に包装体中の雰囲気と外気の間に発生するガスの移動について簡単に説明する。青果物の呼吸により発生する炭酸ガスCO<sub>2</sub>は包装用紙を透過して外気に放散する。一方青果物の呼吸により消費された酸素O<sub>2</sub>は外気より包装用紙を透過して包装体中に侵入する。ここで、青果物を休眠状態に保つ雰囲気を形成するためには、包装体中の炭酸ガスをできるだけ多く外気に放散して存在量を可能なかぎり少なくし、侵入する酸素を制御して存在量を必要最少限の呼吸を行うだけの量に制御する事が重要である。

【0029】また、本発明の包装用紙を用いる更に別の効果として、本発明の包装用紙が高いガス透過性を有し青果物が発生するエチレンガスも非常に効率よく外部へ放出するため、包装体内部のエチレンガス濃度の上昇が抑えられ青果物の老化を防止する効果がある。詳細な作用効果は実施例の項で比較試験と共に示すが、本発明の雰囲気の調整により従来の包装体に比較して150%以上の生鮮保存日数の延長が認められた。

【0030】本発明の包装用紙は、炭酸ガス透過係数P<sub>CO<sub>2</sub></sub>と、炭酸ガス透過係数P<sub>CO<sub>2</sub></sub>と酸素透過係数P<sub>O<sub>2</sub></sub>の比と、水蒸気透過係数PH<sub>2</sub>Oの全てが特定の範囲の数値に無くてはならない。このことは次の実施例の項で詳細に説明する。

【0031】また本発明の包装紙は折り曲げ加工性に優れており、折り曲げ加工を行なってもガス透過性や水蒸気透過性に悪影響が発生しない。この性能は箱等の容器の形成に非常に有効である。

【0032】つぎに実施例について本発明を具体的に説明する。

#### 【0033】

【実施例】初めに以下の実施例に使用する各種フィルムの27℃における、ガス、水蒸気の透過特性についての評価を説明する。

#### 【0034】(1) ガス透過性

測定には、市販のガスクロマトグラフィーを検出器とする混合ガス透過度測定装置(LYSSY-GPM-200)を用いた。フィルムの流入側へは炭酸ガスと空気を体積比1:4の混合比で常圧にて流し、排出側にはヘリウムガスをキャリヤーガスとして用い、排出側のガス組成を時々刻々測定し、各々のガスのカウント数をあらかじめ作成した検量線で補正し、各時刻における透過量を求め、それらの点より最少自乗法により勾配を求め、使

用したフィルムの厚み及び透過セルの有効面積を考慮して透過係数  $P_{CO_2}$ 、 $P_{O_2}$  ( $\text{cm}^3 \text{ (S T P)} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ) を算出した。また、この両者の値より透過係数比  $P_{CO_2} / P_{O_2}$  を求めた。測定は、いずれも透過セル及びチャンバーを  $27^\circ\text{C}$  に一定に保ち行なった。

### 【0035】(2) 水蒸気透過性

測定には市販の水蒸気透過度テスター (LYSSY L 80-4000型) を使用し、標準サンプルとして  $25 \mu\text{m}$  の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをあらかじめカッピング法にて透湿度を測定して用いた。この方法によると水蒸気の透過度として  $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  の単位で求められる。そこで、ここではこの測定値より、フィルムの厚み及び  $27^\circ\text{C}$  の水蒸気圧 ( $2.67 \text{ cmHg}$ ) を用いて、 $\text{cm}^3 \text{ (S T P)} \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$  の単位に換算して、被覆紙の水蒸気透過性の指標とした。例えば、厚さ  $20 \mu\text{m}$  で透過度が  $50 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  の被覆紙の場合、換算すると  $54 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ (S T P)} \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$  の透過係数となる。

【0036】以上のような方法により測定して得られる樹脂被覆紙の透過性データを使用して実際の包装体の透過性を見積ることができる。例えば、後述の実施例1の段ボール（長さ  $L = 288$ 、幅  $W = 190$ 、高さ  $H = 115 \text{ mm}$  外寸）において、端部乃至コーナー部のシールに用いられる部分を除いた有効表面積を  $1650 \text{ cm}^2$  とし、包装体内外での炭酸ガス乃至酸素の圧力差を  $0.2 \text{ atm}$  とすると、実施例の本発明1の樹脂被覆紙を使用する場合には、包装体の透過特性として  $P_{CO_2} 86 \text{ cc (S T P) hr}$ 、 $P_{CO_2} / P_{O_2} 3.7$ 、 $P_{H_2O} 2.5 \text{ g/day}$  と計算される。一方、この包装体を空の状態で密封した上で  $27^\circ\text{C}$  での透過特性的実測を行なった。炭酸ガスの場合には、包装体内部を窒素  $80 :$  炭酸ガス  $20$  (体積比) の混合ガスで置換した後、このガス組成の時間変化をガスクロマトグラフィーにより測定し得られる曲線より、圧力差  $0.2 \text{ atm}$  での透過度を求めた。また酸素の場合には、内部を完全に窒素置換した後、同様の方法にて酸素濃度の時間変化曲線を測定し、圧力差  $0.2 \text{ atm}$  での透過度を求めた。更に水蒸気については、内部に  $27^\circ\text{C}$  で相対湿度 (RH)  $97\%$  に維持可能な飽和塩溶液を設置した包装体を  $27^\circ\text{C}$  RH  $25\%$  のチャンバー内に放置し、その重量の時間変化を測定し水蒸気濃度差を換算して透過度を得た。このようにして得られる実測値と先の計算値とは、いずれも最大  $10\%$  の相違で良く一致し、包装体の透過特性が使用する樹脂被覆紙の透過特性より正確に推定できることが確かめられた。

### 【0037】(3) 低温折り曲げ加工後の透過性

樹脂被覆紙の耐折り曲げ加工性は、JIS Z 1514 ポリエチレン加工紙、6.5耐寒度の評価法に準じて、

$100 \times 100 \text{ mm}$  の試験片について樹脂被覆面を外側にして行なった。直角方向に2方向折り曲げ加工した後に先述の方法にてガス透過性、水蒸気透過性を測定した。上記いずれの測定においても3回の測定の算術平均値をもって測定値とした。

#### 〔実施例1〕

#### 【0038】本発明1

坪量  $280 \text{ g/m}^2$  の段ボール用ライナー原紙表面に、高圧法にて重合された低密度ポリエチレンLDPE (密度  $\rho = 0.918$ ) 及びエチレンとブテン-1より共重合されたいわゆる超低密度LLDPE ( $\rho = 0.905$ ) の重量比  $60 : 40$  のブレンド物を樹脂膜厚  $15 \mu\text{m}$ 、単位面積当たりの重量換算で  $13.7 \text{ g/m}^2$  にて押し出しラミネーションを行なった。条件として、ダイ直下樹脂温度  $320 \sim 325^\circ\text{C}$ 、ラミネート速度  $100 \text{ m/min}$ 、ライナー表面コロナ処理  $5 \text{ kW}$  を用いた。

#### 比較例1

比較のためLDPE (密度  $\rho = 0.918$ )

#### 比較例2

20 ポリ4-メチルペンタン1:TPX

#### 比較例3

ポリエチレンテレフタレート:PET

をそれぞれ樹脂膜厚  $15 \mu\text{m}$  となるように先の条件に準じて押し出しラミネーションを行なった。これらの樹脂被覆ライナー材について、気体、水蒸気の透過特性を先述の方法により評価する一方、これら樹脂被覆ライナーを外面としコルゲーターにより水性ボンドを使用して、段加工を行ないます坪量  $180 \text{ g/m}^2$  の中芯を、次いで内面側にLDPE (密度  $\rho = 0.918$ ) を  $20 \mu\text{m}$  の膜厚で被覆した坪量  $280 \text{ g/m}^2$  のライナーをそれぞれ貼合し段ボール板紙を得た。これらの板紙について、通常の型抜きを行ない継ぎしろをホットメルト接着剤を用いて接合し、JIS Z 1507に定められたA-1形段ボール、(長さ  $L = 288$ 、幅  $W = 190$ 、高さ  $H = 115 \text{ mm}$ ) を作成した。

40 【0039】上記段ボールに更に比較のための樹脂被覆のない従来の段ボールを加えた5種類について、収穫後  $10^\circ\text{C}$  の予冷庫で8時間予冷した青ウメ (品種: 南高梅) を各々  $2 \text{ kg}$  つめた後に、巾  $40 \text{ mm}$  の二軸延伸ポリプロピレンを基材とする粘着テープを用いて、上下のラップ突き合せ部そしてコーナー部を含めたラップ端部をH字型にシールし、更に継ぎしろの端部をシールすることで完全密封した。各々の種類で10ケースずつ作成し、 $20^\circ\text{C} 65\% \text{ RH}$  の雰囲気に保存した。収穫後3日で5ケース6日で残り5ケースを開封し、青ウメの①黄変、②褐変又は軟化そして③重量減少率の評価を行なった。①、②については、総個体中で果皮の変化が認められたものの割合 (%)、③については総初期重量を基準とした減少 (%) で表わした。結果を表1に示す。

#### 【0040】

【表1】

樹脂被覆紙の透過性*	A. 未加工						B. 低温折り曲げ加工後						段ボール保存試験		
	収穫後 3日	収穫後 6日	変更 極度	変更 極度	重量減	変更 極度	変更 極度	重量減	変更 極度	変更 極度	重量減	変更 極度	変更 極度	重量減	
P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	変更 極度	変更 極度	重量減	変更 極度	変更 極度	重量減	変更 極度	変更 極度	重量減	
本発明1 19.0	3.7	16.2	19.2	3.8	16.4	0	0	0.3	2	0	0.4				
比較例1 7.5	3.2	10.0	10.1	2.8	12.0	0	2	0.2	0	23	0.3				
比較例2 98	2.9	18.0	21.1	2.0	24	18	0	1.6	69	1	1.6				
比較例3 0.21	4.1	1200	0.35	3.8	1350	0	25	0.9	0	85	5.2				
比較例4 1000<	0.9	1000<	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.8	96	1	6.2

【0041】\*  $P_{CO_2} \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{S.T.P}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg})$  ,  $P_{H_2O} \times 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{S.T.P}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg})$

【0042】表1の結果によると、比較例2の炭酸ガス透過係数の大きなポリ4-メチルペンテン1を被覆に用いた場合、透過係数比が小さるために酸素の透過度も相当大きくなる。また低温折り曲げ加工により、皮膜割れ、クラックを生じるため  $P_{CO_2}$  は大きく、  $P_{CO_2}$

／  $P_{O_2}$  は更に小さくなる傾向を示した。この透過特性を反映して段ボールでの保存試験では呼吸の抑制が殆どなされないため収穫後3日で黄変するものが認められ、6日区では70%もの黄変果が生じた、この傾向は比較例4の樹脂被覆を行わないものと比較して、蒸散による重量減少の防止には効果を示したものと黄変の防止の効果は殆どなかった。ポリエチレンテレフタートの被覆では比較例3から明らかのように炭酸ガス透過度が著しく低く、一方  $P_{H_2O}$  が著しく大きい、低温折り曲げ加工でクレーズ状の微少クラックを生じ透過性も若干変化したが、皮膜割れが生じる程ではなかった。この場合段ボール内での炭酸ガス濃度が著しく高くなり、無気呼吸が起こり、収穫後3日で果皮の褐変が多発し、6日ではその殆どがガス障害果となつた。また、透湿度が著しく大きいことを反映して、大きな重量減少を示した。比較例1の通常一般に見られる高圧法による低密度ポリエチレン(LDPE)被覆では、より効果的な  $P_{CO_2}$  、  $P_{CO_2}$  /  $P_{O_2}$  比を実現するのは困難であり、また低温折り曲げ加工での微少クレーズに伴う透過性の変化も若干認められ、収穫後3日でわずかな褐変果が生じ、6日で更に増える傾向を示した。ここで、段ボール開封時に評価した果実をそのまま室温に3日程放置したところ、健全と思われた果実の中にも褐変するものが多数認められ、呼吸障害の影響が未だ大きい事が判明した。

【0043】一方、本発明1のLDPEと超低密度LDPEのブレンド物より成る被覆では、高い炭酸ガス透過度と、高い  $P_{CO_2}$  /  $P_{O_2}$  比に伴い適度な酸素供給が行なわれたため、収穫後6日においても黄変がかなり抑制され、しかも褐変の発生も無く、重量減も極めて少なく、バランスのとれた保存性が確保され、開封後の放置においても呼吸障害の徴候は認められなかった。また、この被覆樹脂は折り曲げ加工性にも優れており、加工後の透過性の変化も殆ど認められなかった。

【実施例2】坪量220g/m<sup>2</sup>の段ボール用ライナー原紙表面に、本発明2はLDPE( $\rho = 0.918$ )と超低密度LDPEの80:20のブレンド物を使用し、本発明3は上記ブレンドの割合を60:40とし、本発明4はブレンドの割合を40:60としたブレンド物を使用し、本発明5は超低密度LDPE(C4,  $\rho = 0.903$ )を使用して、それぞれ膜厚25mmにて、実施例1の方法に準じて押出しラミネーションを行った。これらの樹脂被覆ライナー材について、気体、水蒸気の透過特性を評価し、一方これらを外ライナーとして用い、坪量180g/m<sup>2</sup>の中芯、内面側にLDPE(密度  $\rho = 0.918$ )を25μmの膜厚で被覆した坪量220g/m<sup>2</sup>の内ライナーとともに水性ボンド(コニシ #645)にて貼合し、段ボール板紙を得た。更に型抜き、製函を先述の方法により行い、A-1形段ボール(長さL=288、幅W=190、高さH=115mm)を作成した。一方比較例として、比較例6はLD

PE ( $\rho = 0.918$ ) と LLDPE ( $C8, \rho = 0.927$ ) の 60 : 40 のブレンド物を使用し、比較例 7 は LDPE ( $\rho = 0.918$ ) と 超低密度LLDPE ( $C4, \rho = 0.903$ ) の 90 : 10 のブレンド物を使用した。更に比較のための樹脂被覆のない従来の段ボール比較例 5 を加えた 7 種類について、9月中旬に収穫したカボス（品種、大分 1 号）を予借、予冷した後、各々 2 kg をつめ、巾 40 mm の二軸延伸ポリプロピレンを基材とする粘着テープを用いて、上下のラップ端部を H 字型にシールし、更に継ぎしろの端部をシールして完全密封し、5°C 60% RH にて貯蔵した。約 2 ヶ月間貯蔵の後、開封しカボスの品質について、①緑色が十分保たれ\*

\*で果皮に張りのある良品率(%) そして②不良品については、それぞれ A. 黄化、B. ピッティング、C. 褐変、D. カビ、その他不良の発生率(%)、更に③1 箱当たりの初期重量を基準とした重量変化率(%) を評価した（貯蔵区 I）。次いで、良好な貯蔵のものについては、この箱を使用した流通を想定し、再度先の方法にて密封シールを行ない 20°C 65% RH に 2 週間置いた後に再度開封し、品質評価を行なった（貯蔵区 II）。

【0044】表 2 にそれぞれの樹脂被覆紙の透過特性及びそれらを使用して作成した段ボールによるカボスの貯蔵試験の結果をまとめて示した。

【0045】

【表 2】

	樹脂被覆紙の透湿性*				段ボール一ル保存試験					
	A. 未加工		B. 低温折り曲げ加工後		貯蔵区I		貯蔵区II			
	$P_{CO_2}/P_{CO_2}$	$P_{H_2O}/P_{H_2O}$	$P_{CO_2}/P_{CO_2}$	$P_{H_2O}/P_{H_2O}$	良品率	不良品率**	重量減	良品率	不良品率**	重量減
比較例5	-	-	-	-	0	0.2	0.5	-	-	-
比較例6	6.5	3.6	8.2	8.1	3.2	10.1	80	C.3	0.4	25
比較例7	8.1	3.3	10.3	8.5	3.0	11.0	90	C.2	0.5	48
本発明2	10.5	3.5	13.1	10.7	3.5	13.5	97	B.2.5	0.7	35
本発明3	21.0	3.7	17.1	20.8	3.8	17.3	99	B.1.0	0.7	97
本発明4	28.3	3.9	19.5	26.0	3.8	19.3	99	A.1.0	0.8	98
本発明5	30.2	4.0	20.2	29.5	3.9	20.0	99	A.1.0	0.9	97

【0046】\*  $P_{CO_2} \times 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg})$ 、 $P_{H_2O} \times 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg})$

\*\* A. 黄化、B. ピッティング、C. 褐変、D. カビ、その他 (%)

【0047】比較例5の樹脂被覆のない従来の段ボールでは、呼吸の抑制ができないため低温貯蔵においても殆ど全数が黄化し、相当大きな重量減少を示した。また、比較例6の被覆樹脂として、LDPEに通常のLLDPEをブレンドしたり、比較例7の比較的少量の超低密度

LLDPEをブレンドしても炭酸ガスの透過係数が著しく低く、また、加工により被覆層にマイクロクラックを生じるため透過係数比が小さくなり、密封容器内の青果物の呼吸の抑制を十分に行なうのが困難であった。このため、カボスの貯蔵においては呼吸障害によるピッティングや褐変が多く発生し、とくに低温貯蔵から一旦開封し室温に戻した上で再度密封した場合、呼吸が急速に盛んになるために、不良果の増加が顕著であり、果皮の軟化に伴うカビの発生など著しい品質低下が認められた。

【0048】これに対して、本発明2～5の被覆樹脂層

の組成として一定量以上の超低密度LDPEを配合して用いる場合、比較的大きな炭酸ガス透過係数及び透過係数比が得られ、それらの値の加工による変動も少ない。このため、カボスの貯蔵においても、これらの樹脂被覆紙を用いた密封段ボール容器内を呼吸抑制状態に維持することが可能となり、いずれの貯蔵区においても实用上満足し得る保存性が得られた。

【実施例3】坪量400g/m<sup>2</sup>のパルプ及びPE系合成パルプから成る混抄紙表面に、本発明6としてLDPE ( $\rho = 0.918$ )と超低密度LLDPE (C6,  $\rho = 0.910$ )の40:60のブレンド物を使用し、本発明7として、LDPE ( $\rho = 0.918$ )と超低密度LLDPE (C6,  $\rho = 0.910$ )とSB共重合体水添加物の40:30:30のブレンド物を使用し、本発明8としてLDPE ( $\rho = 0.918$ )と超低密度LLDPE (C6,  $\rho = 0.910$ )とエチレン酢酸ビニル共重合体(VA20%)の40:30:30のブレンド物を使用して膜厚20μmにて、実施例1の方法に準じて押し出しラミネーションを行なった。これらの樹脂被覆紙について、気体、水蒸気の透過特性を先の方法に従つて評価する一方、プレス成形法によりヒートシール用フランジを有するトレイ(巾110mm、長さ160mm、高さ30mm)を作成した。また比較例9LLDPE (C4,  $\rho = 0.920$ )を使用し、膜厚20μmにて実施例1と同様にして得た被覆紙と、更に比較のため樹脂被覆のないトレイ比較例8を加えた5種類について、収穫直後の黄桃(品種、佐藤錦)を各々300gづめ、厚さ40μmの超低密度LLDPE ( $\rho = 0.905$ ) : LLDPE ( $\rho = 0.920$ )、70:30の防曇性を有するフィルムを用いてトレイフランジをヒートシールして密封した。各種類n=10のトレイを22\*

\*℃、相対湿度65%の雰囲気に10日間保存し品質保持状態として、良品率、不良品率(A. しおれ、B. 軸抜け、C. 褐変、D. カビの発生その他)、重量減少率を評価した。

【0049】比較例8の通常の樹脂被覆のないトレイを用いた場合、呼吸が盛んに行なわれるため10日保存で、しおれやそれに伴う軸の効果が進むとともに、軸抜けが多数生じ重量も大幅に減少し明らかに老化の傾向を示し商品性が全く失われた。また、比較例9の被覆樹脂として一般のLLDPEを用いた場合、プレス成形加工性に劣り、トレイのコーナーの曲面で被覆樹脂層に亀裂を生じる傾向にあり、折り曲げ加工によりマイクロクラックを生じ透過特性、とくに選択透過比が小さくなるなど、の変化が認められ、これらの特性を反映して、保存試験においては包装体内の炭酸ガス濃度が著しく高くなり、呼吸障害に伴う果皮の褐変を多数生じ著しいアルコール臭を生じ、また果肉の軟化によりカビの発生も見られ商品価値が失われた。

【0050】一方、超低密度LLDPEを被覆樹脂の成分として用いる本発明6~8においては、プレス成形性に優れている上に高い炭酸ガス透過性と適度な酸素供給に必要な高い選択透過比により、内容品の適当な呼吸抑制が可能となる良好な保存性を示した。本発明7の特に被覆樹脂の成分として、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物や本発明8のエチレン・酢酸ビニル共重合体(酢ビ含有量20モル%)を用いる場合には、選択透過比が大きくなるためか、保存性の改善効果が認められた。試験結果を表3に示す。

#### 【0051】

#### 【表3】

樹脂被覆紙の透過性*							トレイ保存試験		
A. 未加工				B. 低温折り曲げ加工後					
P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	良品率	不良品率**	重量減
比較例8	—	—	—	—	—	—	5	8.48	4.2
比較例9	7.6	3.2	10.2	9.5	2.3	12.1	29	0.5	0.6
本発明6	18.5	3.6	15.2	18.4	3.7	15.0	98	0.2	0.8
本発明7	25.1	4.1	19.2	24.9	4.0	19.4	99.5	0.05	1.0
本発明8	26.2	3.9	21.1	26.0	3.9	21.3	99	0.1	1.1

【0052】\* P<sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) / cm<sup>2</sup> (cm<sup>2</sup> · S · cmHg) , P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> × 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) / cm<sup>2</sup> (cm<sup>2</sup> · S · cmHg)

\*\* A. 黄化、B. ピッティング、C. 褐変、D. カビ、その他 (%)

〔実施例4〕坪量 50 g/m<sup>2</sup> の薄口模造紙に、LDPE ( $\rho = 0.919$ ) と超低密度LLDPE (C4,  $\rho = 0.905$ ) の 50 : 50 のブレンドものを被覆膜厚 15  $\mu$ mとなるように先の実施例の方法に準じて押出しラミネーションを行なった。この被覆紙の透過性は P<sub>c</sub> 50

<sub>O<sub>2</sub></sub> : 15.6 × 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) / cm<sup>2</sup> (cm<sup>2</sup> · S · cmHg) , P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>O<sub>2</sub></sub> : 3.7, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> : 13.2 × 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup> (S T P) / cm<sup>2</sup> (cm<sup>2</sup> · S · cmHg) であった。この被覆紙を蓋材として用い、厚さ 120  $\mu$ mのLLDPE (C4,  $\rho = 0.918$ ) フィルムより真空成形により作成した直径 60 mmの球状青果物の充填可能な包装体にあらかじめ予冷、予温を行なったカボスを充填し、-50 cm Hg の脱気下でヒートシールを行なった。

【0053】これらの包装体 500ヶを 5°C に 3ヶ月貯

藏したところ、一部収穫時の果皮の傷による不良品があったものの良品率は9.8. 6%と極めて良好であった。次いでこの包装体を10gずつ段ボールに詰め、約1000kmのトラック混載便にて輸送した後、流通条件を想定し2週間常温にて保管したところ、包装体とくに蓋材のピンホール等の欠陥の発生も無く、カボスの緑色が十分維持でき鮮度保持に非常に効果が認められた。

【実施例5】実施例4の被覆紙で三方を接着して寸法、長さ280mm、巾120mmの3ヶ入り袋を作成し、カボスを充填し、脱気後袋の口を接着テープで巻き締めてシールした。この被覆紙の透過性は $P_{CO_2}$  : 1.5.  $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg})$ 、 $P_{CO_2} / P_{O_2}$  : 3.7、 $PH_2O$  : 1.  $3.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg})$ であった。

\*・cmHg) であった。

【0054】これらの包装体500ヶを5°Cに3ヶ月貯蔵したところ、一部収穫時の果皮の傷による不良品があったものの良品率は9.8. 6%と極めて良好であった。次いでこの包装体を10kgずつ段ボールに詰め、約1000kmのトラック混載便にて輸送した後、流通条件を想定し2週間常温にて保管したところ、包装体のピンホール等の欠陥の発生も無く、カボスの緑色が十分維持でき鮮度保持に非常に効果が認められた。

#### 【0055】

【発明の効果】本発明の包装紙を使用することにより青果物は休眠状態となり生鮮状態が保たれ、保存期間は大巾に延長する。

---

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

// B 6 5 D 85/50

識別記号 序内整理番号

C 7445-3E

F I

技術表示箇所